

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. März 2001 (22.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/19556 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: B22F 3/11 (74) Anwalt: LUSUARDI, Werther; Dr. Lusuardi AG,
Kreuzbühlstrasse 8, CH-8008 Zürich (CH).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH99/00434 (81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CA, CZ, HU, JP,
KR, MX, NO, US.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 14. September 1999 (14.09.1999) (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): STRATEC MEDICAL AG [CH/CH]; Eimattstrasse 3, CH-4436 Oberdorf (CH).
- (72) Erfinder; und Zur Erklärung der Zweiibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FEICHTINGER, Heinrich [CH/CH]; Technoparkstrasse 1, CH-8005 Zürich (CH).

(54) Title: MIXTURE OF TWO PARTICULATE PHASES USED IN THE PRODUCTION OF A GREEN COMPACT THAT CAN BE SINTERED AT HIGHER TEMPERATURES

(54) Bezeichnung: GEMISCH AUS ZWEI TEILCHEN-PHASEN ZUR HERSTELLUNG EINES BEI HÖHEREN TEMPERATUREN SINTERFÄHIGEN GRÜNLINGS

WO 01/19556 A1

(57) Abstract: The invention relates to a mixture of two particulate phases which is used in the production of a green compact that can be sintered at higher temperatures. According to the invention, A) the first phase contains particles that consist of a metal and/or a metal alloy and/or a metal compound, and B) the second phase contains particles from the group of the inorganic compounds which do not release any decomposition products at temperatures of more than 400 °C that are interstitially soluble in the sintering metal phase and/or that react with said phase to stable compounds. The inventive mixture, by providing the second phase, is effective in supporting the fine structure of the first phase against the forces of surface tension during the sintering process. During sintering, the second phase remains thermally stable and substantially chemically inert with respect to the first phase.

(57) Zusammenfassung: Das Gemisch besteht aus zwei Teilchen-Phasen zur Herstellung eines bei höheren Temperaturen sinterfähigen Grünlings, wobei A) die erste Phase Teilchen enthält, welche aus einem Metall und/oder einer Metalllegierung und/oder einer Metallverbindung bestehen; und B) die zweite Phase Teilchen aus der Gruppe der anorganischen Verbindungen enthält, welche oberhalb von 400°C keine Zersetzungprodukte freisetzen, die in der sinternden Metallphase interstitiell löslich sind und/oder mit ihr zu stabilen Verbindungen reagieren. Das Gemisch bietet eine effiziente Stützwirkung der feinen Struktur der ersten Phase gegen die Kräfte der Oberflächenspannung beim Sintervorgang durch die zweite Phase. Während des Sintervorgangs bleibt die zweite Phase einerseits thermisch stabil und gegenüber der ersten Phase weitgehend chemisch inert.

Gemisch aus zwei Teilchen-Phasen zur Herstellung eines bei höheren Temperaturen sinterfähigen Grünlings

Der Erfindung betrifft ein Gemisch gemäss dem Oberbegriff des Anspruchs 1, ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie Verwendungen desselben.

Es besteht das Problem, dass offenporige metallische Strukturen, insbesondere wenn sie höhere Porenvolumina und damit zwangsläufig extrem dünnwandige Zellwände enthalten, infolge der hohen spezifischen Oberfläche äusserst sinteraktiv sind. Soll eine solche Struktur, ausgehend von kleineren metallischen Partikeln, zu einem mechanisch ausreichend festen und dichten Formkörper versintert werden, so bedingt dies für dreidimensional ausgedehnte Phasen in der Regel Temperaturen, welche mindestens bei 75 - 80% der Schmelztemperatur liegen. Diese Temperatur muss gewählt werden, da erst in diesem Bereich die Volumsdiffusion, welche für die Endverdichtung der gesinterten Struktur nötig ist, ausreichend schnell funktioniert. Eine offenporige Metallstruktur mit hohem Porositätsgrad besteht jedoch zu einem wesentlichen Anteil aus inneren Oberflächen und daher ist ihr Sinterverhalten bis zum Schluss weitgehend durch Oberflächendiffusion bestimmt, welche eine wesentlich geringere thermische Aktivierung benötigt. Bei den obengenannten Sintertemperaturen, wie sie normalerweise für die Erzeugung einer dichten metallischen Struktur nötig sind, kommt es daher unausweichlich zu einer Verkleinerung der inneren Oberfläche. Unter der Wirkung der Oberflächenspannung kommt es daher zu einer mehr oder weniger grossen Schwindung des Formkörpers, wodurch einerseits die Dimensionstreue leidet und andererseits das Porenvolumen abnimmt. Dieser Prozess kann verhindert werden, indem man die Sintertemperatur zu tieferen Werten absenkt, welche der thermischen Aktivierung der Oberflächendiffusion entsprechen. Es gelingt dann zwar, die Makrogeometrie des Formkörpers weitgehend beizubehalten, jedoch kommt es lediglich zur Bildung dünner Sinterhälse zwischen benachbarten Metallpartikeln und der Formkörper weist deshalb nur eine ungenügende Festigkeit auf. Der hier beschriebene Effekt macht es praktisch unmöglich, feinere offenporige Formkörper, deren Zellwände im Bereich von einigen wenigen Mikrometern und deren Porendurchmesser unter 0.5 mm liegen, auf normalem Wege zu sintern: die Oberflächenspannung als treibende

Kraft wird dafür sorgen, dass im ursprünglichen Grünkörper vorhandene Poren immer kleiner und die Zellwände immer dicker werden.

In der metallischen und keramischen Technik gibt es zahlreiche Methoden zur Erzeugung offenporiger Formkörper. Die einfachste Methode beruht darauf, ein möglichst lockeres Haufwerk von Partikeln mit einem geeigneten Binder zu einem Formkörper zu pressen und diesen anschliessend zu sintern. Liegt die Dichte dabei unterhalb von 95% des theoretischen Werts, so ist der Körper automatisch offenporig. Solcherart hergestellte Körper, wie sie typischerweise z.B. für selbstschmierende Lager hergestellt werden, bestehen jedoch aus einem Porennetzwerk, welches die negative Abbildung der es umgebenden Metallpartikel ist. Es handelt sich also um enge und scharfkantige Kanäle und da der Zusammenhalt der Partikel durch Kontaktnahme gewährleistet sein muss, können auch keine Porositätsgrade erzielt werden, die wesentlich oberhalb von 50 vol-% liegen. Damit scheidet eine solche Herstellungsweise a priori für viele funktionelle Anwendungen, z.B. auf dem Gebiet der medizinischen Implantate aus.

In der keramischen Sintertechnik, beispielsweise bei der Erzeugung von Schleifscheiben, werden deshalb oft Partikel einer zweiten Phase zusammen mit einem Binder zugemischt, die bei tieferen Temperaturen aus dem Gemisch entfernt werden und dabei ein Netzwerk von Hohlräumen zurücklassen. Zu diesem Zweck werden den abrasiven Partikeln vor dem Sintern beispielsweise Naphtalin-Kugeln zugemischt. Diese Kugeln geben ein Hohlvolumen vor, um welches sich die feineren Partikeln der keramischen Phase anordnen. Da die Naphtalin-Kugeln schon bei Temperaturen unterhalb von 100°C verdampfen, haben die Kugeln also nur die Funktion der Bereitstellung eines Porenvolumens im Grünkörper, der nachfolgende Sintervorgang muss so geführt werden, dass die Dimensionstreue für die Trennscheibe in gewünschten Grenzen eingehalten wird, was ein grosses Mass an empirischer Erfahrung bei der Wahl von Zeit und Temperatur verlangt.

Werden beim Aufbau eines porösen Formkörpers aus Metall Binder zur Erzeugung eines Grünkörpers eingesetzt, so müssen diese schon bei sehr tiefen Temperaturen, bei denen noch keine Gefahr der Aufnahme von Binderbestandteilen durch die

metallische Matrix besteht, unter reduzierenden und/oder neutralen atmosphärischen Bedingungen entfernt werden können, denn im Gegensatz zu keramischen Systemen ist ein oxidatives Ausbrennen in der Regel hier nicht zulässig. Solche Bindersysteme werden meist aus der Gruppe der organischen Verbindungen gewählt und sie können bei Temperaturen unterhalb von 200 - 400°C durch Zersetzen und/oder Verdampfen aus dem Sinterkörper praktisch spurlos aus dem Sinterkörper entfernt werden. Dazu gehören thermoplastische Binder, wie Paraffine oder Wachse, teilweise in Mischung mit Polymeren wie z.B. PE, PP und weiteren Additiven wie z.B. Karbonsäuren und ihren Estern, duroplastische Binder, z.B. Furanharze oder auch Gelbinder, wie z.B. wässrige Lösungen von Methylzellulose.

Beim üblichen Sintervorgang geht es vor allem darum, zu einem möglichst dichten metallischen Körper zu kommen. Aus diesem Grund spielt es keine Rolle, dass die Binderphase den Formkörper schon bei sehr tiefen Temperaturen verlässt, ihr Verschwinden ist geradezu die Voraussetzung für die Erlangung einer möglichst hohen Dichte. Für den normalen Prozess genügt völlig, dass der binderlose Grünkörper gerade noch eine rudimentäre Festigkeit besitzt, um seine Form beizubehalten. Soll jedoch eine offenporige und vor allem dünnwandigen Struktur erzielt werden, so kehrt sich das Verschwinden des Binders und der porenbildenden Phase mit ihrer die Struktur stützenden Wirkung ins Gegenteil um. Die Porenstruktur ist nun schutzlos der Wirkung der Oberflächenspannung ausgesetzt und der Formkörper beginnt zu schwinden, wobei die Zellwände immer dicker werden und Durchgangskanäle in zunehmendem Masse verschlossen werden. Die endgültige Geometrie des Formkörpers ist hier eine Funktion der lokalen Porengeometrie (Krümmungsradius) sowie von Zeit und Temperatur und ist daher nicht exakt beherrschbar.

Nach US 5'034'186 SHIMAMUNE ET ALII existiert ein Verfahren, bei dem eine hochporöse Deckschicht auf einer Titanelektrode hergestellt wird, indem ein feines Titanpulver mit bis zu 75 vol-% Magnesiumpulver gemischt wird. Im Gegensatz zu thermisch instabilen organischen Porenbildnern verbleiben die Magnesiumpartikel zwar bei höheren Temperaturen im Gemisch und üben dadurch eine stabilisierende Wirkung aus, jedoch kann der dabei entstehende Magnesiumdampf infolge seiner hohen Reaktivität z.B. mit sauerstoff- oder stickstoffhaltigen Zersetzungprodukten, welche

beim Sintern der metallischen ersten Phase auftreten, reagieren, wobei die Bildung von Magnesiumoxid oder -nitrid zu einem starken Schwellen der Porenhohlräume führt, was Anlass zur Bildung von Mikrorissen sein kann.

Die Erfindung will Abhilfe für alle oben aufgezählten Nachteile schaffen, insbesondere soll eine effiziente Stützwirkung der feinen Struktur der ersten Phase gegen die Kräfte der Oberflächenspannung beim Sintervorgang durch eine zweite Phase bewirkt werden, welche während des Sintervorgangs einerseits thermisch stabil und gegenüber der ersten Phase weitgehend chemisch inert ist.

Die Erfindung löst das Problem gemäss den Merkmalen des Anspruchs 1 mit einem Gemisch aus zwei Teilchen-Phasen, welche einen bei höheren Temperaturen sinterfähigen Formkörper bilden, wobei A) die erste Phase Teilchen enthält, welche aus einem Metall und/oder einer Metalllegierung und/oder einer Metallverbindung bestehen; und B) die zweite Phase Teilchen aus der Gruppe der anorganischen Verbindungen enthält, welche oberhalb von 400°C keine Zersetzungprodukte freisetzen, die in der sinternden Metallphase interstitiell löslich sind und/oder mit ihr zu stabilen Verbindungen reagieren.

Ein wesentliches Merkmal der Teilchen der zweiten Phase, welche im Gemisch ein Leervolumen gewünschter Geometrie bereitstellt, ist also - entsprechend Anspruch 1 - zum einen die Zugehörigkeit zur Gruppe der anorganischen Verbindungen, was in der Regel mit einer wesentlich höheren thermischen Stabilität verbunden ist und zum anderen die Tatsache, dass diese anorganischen Verbindungen keine Zersetzungprodukte abgeben, die in der sinternden Metallphase entweder interstitiell in Lösung gehen oder mit dieser zu stabile Verbindungen reagieren. In beiden Fällen kommt es nämlich in der Regel zu einer Versprödung der metallischen Phase. Die Verhinderung der Freisetzung solcher schädlicher Elemente geschieht gemäss einer bevorzugten Ausführung der Erfindung entweder dadurch, dass die zweite Phase solche potentiell gefährlichen Elemente entweder in so starker Bindung enthält, dass diese bei der Sintertemperatur nicht an die Metallphase abgegeben werden oder, indem als anorganische Verbindungen die Halogenide der Alkali- oder Erdalkalimetalle gewählt werden, die einerseits hohe Schmelz- und Verdampfungstemperaturen aufweisen und andererseits die gefährlichen Elemente nicht enthalten. Da es in der

Metallurgie keine Systeme gibt, die nicht zumindestens zu einem infinitesimalen Anteil thermisch zerfallen, ist der Ausdruck „nicht an die Metallphase abgegeben werden“ übrigens so zu verstehen, dass die Mengen so gering sind, dass sie die mechanischen Eigenschaften der Metallphase nicht in ungünstiger Weise beeinflussen.

Zu den interstitiell in einer Metallphase löslichen Elementen gehören Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor. Es ist jedoch zulässig für das Sintern von Titanstrukturen z.B. Calciumoxid als zweite Phase zu verwenden, da Calciumoxid den Sauerstoff so fest in Bindung hat, dass Titan nicht in der Lage ist, der zweiten Phase diesen Sauerstoff zu entziehen, was zur Versprödung führen würde.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Kochsalz, Calciumfluorid sowie Kryolith zum Aufbau der zweiten Phase verwendet.

Die Teilchen der ersten Phase können sowohl Metalle, ihre Legierungen wie auch Metallverbindungen enthalten. Handelt es sich um Metallverbindungen, so werden gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bevorzugt thermisch instabile Oxide, Nitride oder Hydride gewählt, welche unter Sinterbedingungen zum Metall zerfallen. Besonders ist dabei die Wahl von Hydriden, da sie einerseits thermisch instabil sind und dadurch verhältnismässig leicht zerfallen und andererseits ihr Zerfallsprodukt das reduzierende Gas Wasserstoff ist, welcher infolge seiner hohen Diffusionsgeschwindigkeit bei ausreichend tiefem Wasserstoffscontent der Umgebung, etwa durch Einwirkung von Vakuum oder Inertgas, rasch aus der sinternden Metallphase entferntbar ist.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht die erste Phase aus Titan oder Titanlegierungen und/oder aus Titanhydrid. Als Material für die zweite Phase sind Alkali- oder Erdalkalihalogenide besonders geeignet, denn diese Verbindungen enthalten weder Kohlenstoff, Stickstoff oder Sauerstoff, welche ja bekannterweise von Titan unter starker Abnahme der Zähigkeit gierig aufgenommen werden. Diese Halogenide sind ja teilweise auch aus dem normalen Herstellungsgang von Titan bekannt. So tritt z.B. Magnesiumchlorid als Reaktionsprodukt der Reaktion von Titanchlorid mit Magnesium neben dem Hauptprodukt Titanschwamm im Kroll-Prozess

als inertes Nebenprodukt auf oder bei einem anderen Reduktionsverfahren entsteht Natriumjodid gemeinsam mit Titan als Produkt der Zersetzung von Titanjodid.

Bezüglich der Geometrie und dem Aufbau der beiden Phasen, welche im Gemisch den Formkörper bilden, können diese direkt aus Partikeln der beiden Phasen bestehen, welche miteinander vermischt werden (in diesem Falle ist der Ausdruck „Teilchen“ mit den entsprechenden Partikeln, welche diese Phase aufbauen, identisch). Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, die Partikeln einer Phase vorgängig der Vermischung mit der anderen Phase zuerst mit einem geeigneten Binder zu einfachen Agglomeraten, z.B. Kugeln oder auch zu komplexeren Geometrien zu formen und erst dann mit diesen Teilchen ein Gemisch mit den Teilchen der anderen Phase aufzubauen, deren Partikel vorgängig ebenfalls wahlweise z.B. agglomeriert wurden. Wird ein Binder für den Aufbau der Teilchen einer Phase verwendet, welcher beim Sintervorgang schädliche Zersetzungprodukte an die Metallphase abgeben würde, muss er - genau wie dies für die Bindersysteme gilt, welche zur Verbindung der beiden übergeordneten Phasen gilt, schon bei Temperaturen unterhalb des Sintervorgangs aus dem Gemisch entfernbare sein. In der Regel werden deshalb auch für diesen Zweck organische Binderphasen zur Anwendung kommen, wie sie weiter oben in Analogie zum Spritzgiessprozess beschrieben wurden.

Wie oben gesagt, besteht das Hauptziel des erfindungsgemässen Verfahrens darin, eine feste metallische Zellstruktur unter Beibehaltung der inneren Oberflächen und Volumina zu erzielen. Dieses Ziel wird vor allem dadurch erreicht, indem die zweite, das Leervolumen bildende Phase auch bei der Sintertemperatur noch eine mechanische Stützwirkung ausübt. Generell kann gesagt werden, dass die Effizienz dieses Vorgangs sich verbessert, bei je tieferen Temperaturen der Sintervorgang zu einer dichten Zellstruktur führt. Dies kann entsprechend dem ersten Anspruch dadurch geschehen, indem neben Metallpulvern auch leicht zersetzbare Metallverbindungen für die erste Phase eingesetzt werden. In der Sintertechnik von Titanpulvern wird Titanhydrid manchmal als Sinterhilfsmittel eingesetzt. Während normale Titanpulver zur dichten Versinterung meist Temperaturen im Bereich von 1200 - 1300°C benötigen, zerfallen feinkörnige Titanhydrid-Pulver je nach Wasserstoffpartialdruck der Umgebung bereits

bei Temperaturen oberhalb von 600°C und das in statu nascendi frisch gebildete Titan kann schon bei Temperaturen unterhalb von 800°C ansintern.

Dieser frühzeitige Vorgang des Ansinterns kann noch weiter unterstützt werden, wenn man bei geeigneten Legierungen die Technologie des Flüssigphasesinterns einsetzt. Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann zumindestens ein Teil der Partikel der ersten Phase, d.h. Metalle, Metalllegierungen oder Metallverbindungen, unter Verwendung eines der bekannten Beschichtungsverfahren, mit einem tiefeschmelzenden Legierungselement beschichtet werden, wobei dieses Element nach dem Sintervorgang in der für die angestrebte Legierung korrekten Konzentration vorliegt. Besonders elegant kann dieses Prinzip durch Aluminium-Beschichtung von Titan- oder Titanhydrid-Partikeln, welche bereits mit Vanadin vorlegt wurden, zur Erzeugung einer Struktur aus der bekannten Legierung Ti6Al4V eingesetzt werden. Bei Erreichung der Temperatur von 660°C kommt es zur Bildung einer flüssigen Aluminiumphase, welche sich an den Kontaktstellen der metallischen Partikel infolge der Grenzflächenspannung zusammenzieht. Bei weiterer Erhitzung erfolgt eine zunehmende Zulegierung des Titans und damit kommt es schon bald zu einer festen Bindung zwischen den Partikeln der ersten Phase.

Es ist zweckmässig nur einen Teil der Partikel zu beschichten. Da bei kleineren Partikeln schon geringe Beschichtungsdicken zu einer eventuell zu grossen Konzentrationszunahme am betreffenden Element führen würden, können z.B. nur 10% der Partikel beschichtet werden, womit ein Verdünnungseffekt erzielt wird. Z.B. würde der Versuch, eine Titanlegierung mit 6% Aluminium herzustellen, zu äusserst dünnen Aluminiumschichten führen.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die Erzeugung von formkörpern auch binderlos nach dem Schütt-sinterverfahren erfolgen, indem die gut vermischten Teilchen der ersten und zweiten Phase eventuell unter Zuhilfenahme verdichtender Massnahmen, z.B. einem Vibrator, in eine bei der Sintertemperatur thermisch und chemisch stabile Form eingebracht werden. Handelt es sich dabei um eine chemisch stark reaktive Metallphase, z.B. Titan oder seine Legierungen, welche bekanntlich die meisten keramischen Formen angreifen, dann kann eine solche Form

auch aus einem der Materialien bestehen, wie sie entsprechend Anspruch 4 für die zweite Phase beansprucht werden, also z.b. Kochsalz. Eine solche Kochsalzform ist bis zu einer Temperatur von 801° beständig. Erst oberhalb dieser Temperatur schmilzt diese Form, genauso wie die im Inneren des Formkörpers befindlichen Salzteilchen, wobei der solcherart innen und aussen freigestellte Formkörper nach ausreichender Vorsinterzeit bei dieser Temperatur schon bereit eine ausreichende Eigenfestigkeit erreicht hat. Selbstverständlich können für diesen Schüttssintervorgang bei weniger reaktiven Metallen jedoch auch Dauerformen aus Keramik oder Metall eingesetzt werden. Im Falle einer metallischen Dauerform muss deren Oberfläche natürlich - zur Verhinderung einer Diffusionsverschweissung - entsprechend geschlichtet werden.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann der aus der ersten und zweiten Phase bestehende Formkörper auch durch eine dritte Binderphase zu einem Grünkörper stabilisiert werden, welche in Analogie zum Pulverspritzgiessen vor dem eigentlichen Sintervorgang entweder durch Zersetzung und/oder Verdampfung unter Hinterlassung einer ausreichenden Grünfestigkeit aus dem Formkörper entfernt wird. Im Gegensatz zum Pulverspritzgiessen, wo diese Binderphase den Raum zwischen den Metallpartikeln zur Erzielung günstiger rheologischer Eigenschaften weitgehend ausfüllt, was zu einem langwierigen und schwierigen Entwachungsvorgang führt, kann die Binderphase beim erfindungsgemässen Verfahren meist in viel geringerer Konzentration verwendet werden, denn sie muss nur dafür sorgen, dass die Partikel der beiden Phasen an den Kontaktstellen miteinander verklebt sind, sodass ein ausreichend fester Formkörper entsteht. Beim Entgasungsvorgang des Binders sind deshalb ausreichend dimensionierte Kanäle vorhanden, sodass dieser Vorgang einfach und schnell vonstatten gehen kann. Seine Dauer ist lediglich an die Mindestzeit gebunden, welche zur Erlangung einer ausreichenden Grünfestigkeit benötigt wird. Wird allerdings das Spritzgussverfahren zur Erzeugung von Formkörpern eingesetzt, dann gelten für den Binder mengenmässig die üblichen Bedingungen, die für die Erzielung einer ausreichenden Spritzfähigkeit in der Spritzgussmaschine nötig sind. Dies führt dann natürlich auch zu einem entsprechend verlangsamten Entwachungsvorgang.

Das erfindungsgemässe Verfahren soll im folgenden anhand mehrerer Ausführungsbeispiele beschrieben werden.

Beispiel 1

In einem ersten Beispiel wird die Herstellung einer offenporigen Metallstruktur in Form eines Zylinders mit 20 mm Durchmesser und 80 mm Länge aus einem rostfreien Stahl beschrieben. Zu diesem Zweck wurde ein Stahlpulver mit der Zusammensetzung von etwa 18 m-% Chrom und 9 m-% Nickel und einer mittleren Korngrösse von 20 µm mit 80 vol-% annähernd kugelförmigen Calciumcarbonat-Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von 0.2 mm unter Beigabe von 2 m-% eines organischen Paraffin in einer Matritze zu Formkörpern gepresst. Die Formkörper wurden anschliessend in einen Schutzgasofen eingesetzt und dem folgenden Temperaturprogramm unterworfen:

3h	25 - 300°C	strömendes Argon
3h	300 - 1100°C	strömendes Formiergas (93% Argon, 7% Wasserstoff)
6h	1100°C	strömendes Formiergas

Im Temperaturbereich von 900°C kam es dabei zur Zersetzung des Calciumcarbonats zu gebranntem Kalk unter Abgabe von Kohlensäure. Dieser Prozess war mit einer nur leichten Schwindung der Calciumoxid-Partikeln verbunden, der wesentliche Volumsverlust entstand durch die Bildung feinster Porenkanäle in den Calciumoxid-Partikeln. Der Durchmesser und die Länge des Zylinders nahmen deshalb nur sehr wenig gegenüber dem Ausgangszustand ab. Nach Abschluss des Sinterprozesses wurde die gesinterte Probe abgekühlt und dem Ofen entnommen. Der Formkörper wurde anschliessend in stark verdünnte und lebhaft gerührte Salzsäure während mehrerer Tage eingelegt, wonach das Calciumoxid völlig hydratisiert und aus dem Formkörper verschwunden war. Als Resultat entstand ein hochfester und -zäher Formkörper mit einer relativen Dichte von 32 % bezogen auf die Dichte von rostfreiem Stahl.

Beispiel 2

In einem zweiten Beispiel wird die Herstellung einer offenporigen Struktur in Form eines rostfreien Stahlfilters mit 8 mm Höhe und einem G1/8" Aussengewinde beschrieben, wobei die Porengröße jedoch hier fast um eine Zehnerpotenz kleiner ist.. Da im Filter gleichmässige und rundlich nach aussen gewölbte Hohlräume mit Poredurchmessern von maximal 35 µm gefordert werden, wäre der Einsatz von Metallpartikeln im

Korngrößenbereich unterhalb von 500 nm nötig, denn nur so feine Pulver sind in der Lage, die feinen Zellwände rings um die volumsbildende Phase aufzubauen, welche im vorliegenden Falle ebenfalls aus Calciumcarbonat-Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 30 µm bestand. Solche rostfreien Stahlpulver sind jedoch auf dem Markt nicht erhältlich, ihre Herstellung wäre auch extrem teuer. Aus diesem Grunde wurde ein stöchiometrisch entsprechend der Legierung eingestelltes Gemisch von Eisen-, Chrom- und Nickeloxid verwendet, wobei die mittlere Korngröße aller Partikel unterhalb von 500 nm lag. Dieses Pulver wurde als erste Phase mit den Calciumcarbonat-Kugeln homogen vermischt und anschliessend ohne Binder in eine dünnwandige Tonerdeform eingefüllt. Diese Form war vorgängig nach dem Lost-Wax-Verfahren durch Ausschmelzen eines entsprechenden Wachsmodells hergestellt worden worden. Diese Form wurde in einen Schutzgasofen eingesetzt und anschliessend wurde das folgende Temperatur-Zeit-Programm gefahren:

5h	25 - 1350°C	strömender pulsierender technischer Wasserstoff
3h	1350°C	strömender pulsierender Reinstwasserstoff

Um zu gewährleisten, dass der Reduktionsprozess der Oxide mit guter Kinetik ablief, wurde der Druck des Wasserstoff, der normalerweise bei 1050 mbar lag, alle 2 Minuten während 10 Sekunden auf 1500 mbar angehoben. Durch diese Massnahme wird der bei der Reduktion entstehende Wasserdampf verdünnt und es gelangt immer wieder frischer Wasserstoff an die inneren Oberflächen des Formkörpers. Nach der Abkühlung wurde der Formkörper dem Ofen entnommen und wiederum in verdünnter Säure ausgewaschen. Infolge der Tatsache, dass es bei der Reduktion von Metalloxiden zu einer starken Volumsverminderung kommt, die Calciumoxid-Partikel jedoch weitgehend ihre äussere Form behielten, kam es nur zu einem geringen Schwund des Formteils, jedoch zu einer Zunahme des Porositätsgrades, da die Verbindungsstege der metallischen Struktur infolge des starken Schwundes bei der Reduktion einen dünneren Querschnitt hatten. Das Schliffbild des metallischen Gefüges zeigte eine von nichtmetallischen Einschlüssen weitgehend freie austenitische Matrix, was sich auch durch die guten Zähigkeitseigenschaften des Formkörpers bestätigte.

Beispiel 3

In einem dritten Beispiel wird die Herstellung eines medizinischen Implantats für einen Hüftgelenkprothesenkopf aus Reintitan beschrieben. Zu diesem Zweck wurde ein Gemisch von 60.7 m-% Kochsalzkugeln, deren Durchmesser zwischen 0.6 und 0.85 mm ausgesiebt worden war, mit 21.3 m-% Titanhydridpartikeln, die eine Korngrösse von 1 - 3 µm aufwies, zusammen mit 18% einer gesättigten wässrigen Kochsalzlösung mit 5% Isopropylalkohol zu einer homogenen Paste angerührt. Diese Paste wurde in eine mit Metall hinterstützte zweiteilige Silikongummiform unter Vibration eingefüllt und anschliessend in einem Trockenschränk bei 80°C während 24 h getrocknet. Das entformte Teil wurde anschliessend in einen Schutzgasglühofen eingebracht, wobei anschliessend das folgende Zeit-Temperatur-Programm zur Anwendung kam:

6h	25 -	300°C	Pulsierendes Argon (1000/1500 mbar)
2h	300 -	780°C	Pulsierendes Argon (30/10 mbar)
10h		780°C	Pulsierendes Argon (30/10 mbar)
2h	780 -	1100°C	Pulsierendes Argon (30/10 mbar)
5h		1100°C	Pulsierendes Argon (30/10 mbar)

Während der ersten Aufheizung bis 300°C wird das Wasser zusammen mit dem organischen Bindemittel entfernt. Dabei zeigt sich, dass Titanhydrid sich gegenüber Wasser und dem Binder völlig inert verhält. Dies deckt sich mit Erkenntnissen der Literatur, wo beschrieben wird, dass Titanhydrid - solange es bei seiner Zersetzung Wasserstoff in grösseren Mengen abgibt - gegen das Eindringen fremder Gase völlig geschützt ist. Die Zersetzung des Titanhydrids beginnt unter den obigen Versuchsbedingungen knapp unterhalb von 600°C und ist bei 780°C weitgehend abgeschlossen. Gleichzeitig setzt der Sinterprozess an den Kontaktstellen der frisch gebildeten Titanpartikel ein. Die Temperatur von 780°C für das Konstanthalten der Temperatur wurde gewählt, da diese noch knapp unterhalb der Schmelztemperatur des Kochsalzes von 801°C liegt, sodass die Struktur während 10 h ohne Schwund versintern kann. Anschliessend wurde während 2 Stunden auf 1100°C erhitzt, wobei das Salz schmolz und weitgehend aus dem Formkörper ausfloss. Während der weiteren 5h verdampfte noch der grösste Teil des Restes des Kochsalzes, wobei es gleichzeitig zu einem linearen Schwund von 18% kam, der sich jedoch gleichmässig in

alle Richtungen auswirkte. Der fast vom Kochsalz befreite Formkörper wurde anschliessend in fliessendem Wasser während mehrerer Stunden gespült. Als Resultat entstand eine Struktur mit 79.5 vol-% Porosität, und annähernd im Sinne einer dichtesten Kugelpackung regelmässig verteilten offenen Poren mit einer mittleren Grösse von 0.62 mm. Mechanische Versuche zeigten, dass diese Struktur ein sprödes Verhalten zeigte, was darauf hindeutete, dass das Titan einen zu hohen Sauerstoffgehalt in Lösung hatte. Dies ergibt sich aufgrund der hohen Reaktivität des Titans, d.h. schon geringe Verunreinigungen des Titanhydrids, welches an der Oberfläche dünne Oxidschichten enthält, genügen für diese Verminderung der mechanischen Eigenschaften, da ja ein solcher Formkörper eine riesige innere Oberfläche aufweist. Entsprechend dem Anspruch 17 wurde der Formkörper zusammen mit Calciumgranulat in einer vakuumevakuierten dünnwandigen Stahlretorte in den Schutzgasofen eingebracht und während 4 h auf 1000°C gebracht. Der dabei entwickelte Calciumdampfdruck erzeugte ein tiefes Oxidationspotentials an den inneren Oberflächen des Formkörpers, sodass der Sauerstoff aus den dünnen Zellwänden über den Vorgang der Festkörperdiffusion nach aussen diffundierte, wo er mit dem Dampf zu Calciumoxid reagierte. Im Anschluss an diese Behandlung wurde der Formkörper wiederum mit verdünnter Salzsäure gewaschen und dieser Titankörper zeigte ein ausgezeichnetes Zähigkeitsverhalten.

Beispiel 4

Ein vierter Beispiel zeigt einen Fall, bei dem eine Komponente aus Volltitän mit einer Deckschicht aus porösem Titan beschichtet wurde. Zu diesem Zweck wurden feine Partikel aus Calciumfluorid mit einem Alginat zu Kugeln mit einem Durchmesser von 0.5 mm agglomiert. Diese Kugeln wurden anschliessend mit einem Gemisch von 90 m-% Reintitanpulver, welches eine mittlere Korngrösse von 15 µm hatte und 10 m-% Titanhydrid unter Zugabe eines Alkohol/Wachsgemisches zu einer dickflüssigen Paste angeteigt. Diese Paste wurde anschliessend manuell in einer etwa 3 mm dicken Schicht auf die Elektrode aufgebracht und anschliessend während 48 h im Trockenschrank bei 110°C getrocknet. Anschliessend wurde das folgende Temperatur-Zeit-Programm gefahren:

6h 25 - 300°C Pulsierendes Argon (1000/1500 mbar)

2h 300 - 1250°C Pulsierendes Argon (30/10 mbar)
2h 1250°C Pulsierendes Argon (30/10 mbar)

Da Calciumfluorid erst bei Temperaturen oberhalb von 1400°C schmilzt, verblieben die Partikel im Inneren des Formkörpers und mussten deshalb nach dem Sintervorgang durch chemische Lösung entfernt werden. Hier zeigte sich jedoch der Vorteil, dass die Calciumfluorid-Teilchen vorgängig aus viel feineren Partikeln zu kugelförmigen Körpern agglomeriert worden waren. Nachdem das Alginat sich bei Temperaturen unterhalb von 300°C zersetzt hatte, wurden die dadurch entstehenden lockeren Haufwerke aus Calciumfluorid-Partikeln durch die sie umgebenden Titan- und Titanhydrid-Partikel am Ort gehalten. Sobald jedoch der Sintervorgang der Titanphase einsetzt, der in diesem Beispiel bei wesentlich höherer Temperatur viel schneller ablief, gelangten die Calcium-Partikel-Haufwerke unter kompressiven Druck und verhinderten dadurch, dass die Oberflächenspannung zu einer starken Schwindung der Struktur führte. Anschliessend an den Sintervorgang wurde der abgekühlte Titankörper während mehrerer Tage in einer gut gerührten Komplexon-Lösung gespült, wobei es zur langsamen Auflösung der Calciumfluorid-Partikel kam.

Patentansprüche

1. Gemisch aus zwei Teilchen-Phasen zur Herstellung eines bei höheren Temperaturen sinterfähigen Grünlings, wobei A) die erste Phase Teilchen enthält, welche aus einem Metall und/oder einer Metalllegierung und/oder einer Metallverbindung bestehen; und B) die zweite Phase Teilchen aus der Gruppe der anorganischen Verbindungen enthält, welche oberhalb von 400°C keine Zersetzungprodukte freisetzen, die in der sinternden Metallphase interstitiell löslich sind und/oder mit ihr zu stabilen Verbindungen reagieren.
2. Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass für die zweite Phase anorganische Verbindungen verwendet werden, welche in der sinternden Metallphase interstitiell lösungsfähige Elemente in einer Bindung enthalten, deren freie Bildungsenthalpie bei Sintertemperatur negativer ist wie die freie Lösungsenthalpie dieses Elements in der sinternden Metallphase und/oder die freie Reaktionsenthalpie mit dieser Metallphase.
3. Gemisch nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Phase keine Teilchen enthält, welche Kohlenstoff enthalten.
4. Gemisch nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Phase keine Teilchen enthält, welche Stickstoff enthalten.
5. Gemisch nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Phase keine Teilchen enthält, welche Schwefel enthalten.
6. Gemisch nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Phase keine Teilchen enthält, welche Phosphor enthalten.
7. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen Verbindungen aus der Gruppe der Alkali- oder Erdalkali-Halogenide ausgewählt werden.

8. Gemisch nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen Verbindungen aus folgender Gruppe ausgewählt werden: NaCl, CaF₂, K₃AlF₆ und Na₃AlF₆.
9. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Körper der ersten und/oder der zweiten Phase Agglomerate oder Formkörperchen von Partikeln sind welche durch einen Binder in Form gehalten werden, der bei Temperaturen unterhalb des Sinterprozesses zersetzt und/oder verdampft.
10. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Phase thermisch instabile Oxide und/oder Nitride und/oder Hydride zum mindestens eines der Metalle umfasst, welche die gesinterte Legierung bilden.
11. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Phase Partikel aus Titan oder Titanlegierungen umfasst.
12. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Phase Titanhydrid-Partikel umfasst.
13. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass zum mindestens ein Teil der Partikel der ersten Phase mit einem Ueberzug aus einem Metall versehen wird, welcher im Kontakt mit anderen Bestandteilen der ersten Phase zum mindestens zu Beginn des Sintervorgangs eine niedrigschmelzende Legierung bildet und dass die Konzentration dieses Metalls nach Abschluss des Sintervorgangs dem gewünschten Wert in der Legierung entspricht.
14. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich zur ersten und zweiten Phase eine dritte Phase in Form eines organischen oder anorganischen Binders in einer Zusammensetzung enthält, wie sie beim Pulverspritzguss zur Anwendung kommt.
15. Verfahren zur Herstellung eines bei höheren Temperaturen sinterfähigen Formkörpers nach einem der Ansprüche 1 - 14, dadurch gekennzeichnet, dass die erste

und zweite Phase des Gemisches homogen vermischt werden und danach dieses Gemisch in eine bei Sintertemperatur thermisch und chemisch stabile Form eingebracht wird.

16. Verfahren zur Herstellung eines bei höheren Temperaturen sinterfähigen Formkörpers nach einem der Ansprüche 1 - 14, dadurch gekennzeichnet, dass die drei Phasen des Gemisches homogen vermischt werden und danach das homogene Gemisch mechanisch zu einem Grünling verdichtet wird.

17. Sinterfähiger Formkörper erhalten nach einem der Verfahren gemäss Anspruch 15 oder 16.

18. Verfahren zur Herstellung von metallischen Formkörpern mit offener Porosität unter Verwendung des sinterfähigen Formkörpers nach Anspruch 17, gekennzeichnet durch folgenden Verfahrensschritt: Erwärmung des Grünlings bis zum Versintern der Partikel der ersten Phase zu einer offenporigen Struktur, wobei die Partikel der zweiten Phase während dem oder im Anschluss an den Sintervorgang aus den Poren des Formkörpers entfernt werden.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Entfernung der Partikel der zweiten Phase oberhalb von 400°C vor oder während dem Sinterprozess erfolgt.

20. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Entfernung der Partikel der zweiten Phase nach dem Sintervorgang durch Herauslösen mit einem Lösungsmittel erfolgt.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 - 20, dadurch gekennzeichnet, dass der versinterte Formkörper mit einem flüssigen und/oder dampfförmigen Alkali- oder Erdalkalimetall behandelt wird.

22. Metallischer Formkörper erhalten nach einem der Verfahrensansprüche 15 - 21.

23. Metallischer Formkörper nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Poren der offenporigen Struktur einen kleineren Durchmesser als 0,4 mm aufweisen.
24. Verwendung des metallischen Formkörpers nach Anspruch 22 oder 23 als chirurgisches Implantat oder als Ueberzug für ein chirurgisches Implantat.
25. Verwendung des metallischen Formkörpers nach Anspruch 22 oder 23 als strukturelles Bauteil für Anwendungen im Leichtbau.
26. Verwendung des metallischen Formkörpers nach Anspruch 22 oder 23 als Elektrodenmaterial.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/CH 99/00434

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B22F3/11

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B22F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 22 56 716 A (GOETZEWERKE) 6 June 1974 (1974-06-06)	1-8, 15-18, 20,22
Y	page 2, line 20 -page 3, line 10 page 3, line 20 -page 4, line 9; claims 1,2	11,19, 23,24
X	DE 197 25 210 C (ACCESS AACHENER CT FUER ERSTAR) 5 November 1998 (1998-11-05) claims 1,4	1,9,14
Y	US 3 852 045 A (WHEELER K ET AL) 3 December 1974 (1974-12-03) claims 1,3,8; examples 1,2	11,19, 23,24

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 May 2000

Date of mailing of the international search report

31/05/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schruers, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/CH 99/00434

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2256716 A	06-06-1974	NONE	
DE 19725210 C	05-11-1998	NONE	
US 3852045 A	03-12-1974	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/CH 99/00434

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B22F3/11

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 7 B22F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 22 56 716 A (GOETZEWERKE) 6. Juni 1974 (1974-06-06)	1-8, 15-18, 20,22
Y	Seite 2, Zeile 20 -Seite 3, Zeile 10 Seite 3, Zeile 20 -Seite 4, Zeile 9; Ansprüche 1,2	11,19, 23,24
X	DE 197 25 210 C (ACCESS AACHENER CT FUER ERSTAR) 5. November 1998 (1998-11-05) Ansprüche 1,4	1,9,14
Y	US 3 852 045 A (WHEELER K ET AL) 3. Dezember 1974 (1974-12-03) Ansprüche 1,3,8; Beispiele 1,2	11,19, 23,24

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besondere bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipiell oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24. Mai 2000

31/05/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schruers, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören:

Internationales Aktenzeichen
PCT/CH 99/00434

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2256716	A	06-06-1974	KEINE	
DE 19725210	C	05-11-1998	KEINE	
US 3852045	A	03-12-1974	KEINE	